





Verfahren zur Behandlung von Oxymethylenpolymeren(A1) Verfahren zur Behandlung von Oxymethylenpolymeren

Patent number: DE1445273
Publication date: 1969-01-30
Inventor: JOSEPH DOLCE THOMAS; MICHAEL BERARDINELLI
 FRANK; JORDAN FISHER GENE; DAVID WALKER
 PAUL
Applicant: CELANESE CORP
Classification:
 - international: C08G1/12
 - european: C08G2/00; C08K5/00P6; C08L59/02
Application number: DE19601445273 19600401
Priority number(s): US19600004601 19600126; US19590803562 19590402;
 US19590815279 19590525

Also published as:

 US3103499 (A1)
 GB926903 (A)
 DE1795569 (A1)
 DE1794387 (B1)

Abstract not available for DE1445273

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 g

C 08 g

DEUTSCHES PATENTAMT



62

Behörden Eigentum

Deutsche Kl.:

39 b5 - 1/22

39 b5 - 1/12

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 1445 273

Aktenzeichen: P 14 45 273.4 (C 21116)

Anmeldetag: 1. April 1960

Offenlegungstag: 30. Januar 1969

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

2. April 1959

25. Mai 1959

26. Januar 1960

33

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

803562

815279

4601

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Behandlung von Oxymethylenpolymeren

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Celanese Corp. of America, New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter:

Kreisler, Dr.-Ing. Andreas von; Schönwald, Dr.-Ing. Karl;
 Meyer, Dr.-Ing. Theodor; Fues, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. J. F.;
 Patentanwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt:

Dolce, Thomas Joseph; Berardinelli, Frank Michael; Summit, N. J.;
 Fisher, Gene Jordan; Walker, Paul David; Clarkwood, Tex. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 30. 1. 1968
 Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

© 1. 69 909 805/1078

9/160

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD
DR. SIEBENEICHER DR.-ING. TH. MEYER
KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 17.3.1950
Dt/Lx

Celanese Corporation of America,
180 Madison Avenue, New York 16, New York (V.St.A.).

Verfahren zur Behandlung von Oxymethylenpolymeren

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Behandlung von Oxymethylenpolymeren, insbesondere auf Polymere von hoher Anfangs-Wärmebeständigkeit.

Oxymethylenpolymere, d.h. Polymere mit wiederkehrenden Einheiten der Formel $-\text{CH}_2\text{O}-$, sind seit vielen Jahren bekannt. Sie können durch Polymerisation von wasserfreiem Formaldehyd oder von Trioxan, einem cyclischen Trimeren von Formaldehyd, hergestellt werden. Die thermische Stabilität und das Molekulargewicht der Oxymethylenpolymeren sind verschieden je nach der Herstellungsmethode.

Unter Wärme und Druck formbare hochmolekulare Polyoxymethylene können in hohen Ausbeuten und mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten durch Polymerisation von Trioxan in Gegenwart eines Katalysators, der Koordinationskomplexe von Borfluorid mit organischen Verbindungen enthält, in denen Sauerstoff oder Schwefel das Donatoratom ist, hergestellt werden, wie in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung 9 17 686 IVb/39c) der Anmelderin beschrieben. Diese Polymeren lassen sich auch durch Mischpolymerisation von Trioxan mit den verschiedensten anderen organischen Verbindungen herstellen. So ist beispielsweise Mischpolymerisation des Trioxans möglich

mit Vinyläthern, insbesondere solchen, die 1 bis 20 Kohlenstoffatome an die Oxyvinylgruppe gebunden enthalten, einschließlich Alkylvinyläthern, z.B. Isobutyl-, Äthyl- und n-Propyläthern; substituierten Alkylvinyläthern, z.B. 2-Chloräthyl- und 2-Methoxyäthylvinyläthern; Arylvinyläthern, wie Vinylphenyläther; cyclischen Vinyläthern, z.B. Dihydropyran und 2-Äthoxydihydropyran, sowie Alkenylvinyläthern, z.B. Divinyl- und Allylvinyläthern. Die Polymeren des letztgenannten Verbindungstyps sind vernetzbar mit daraus resultierender erhöhter Beständigkeit gegen Lösungsmittel. Trioxan ist ferner mischpolymerisierbar mit Alkylencarbonaten, insbesondere solchen, die 2 - 20 Kohlenstoffatome in der Alkylengruppe enthalten, z.B. Äthylencarbonat, das besonders vorteilhaft ist, und den von Propylen, Butylen und Neopentylglycolen und cycloaliphatischen Diolen, wie Cyclohexandiol, abgeleiteten Carbonaten sowie mit Lactonen, insbesondere solchen, die wenigstens 5 Glieder im Lactonring enthalten, z.B. γ -Butyro-, δ -Valero- und ϵ -Caprolacton und -phthalid. Oxymethylenpolymere von besonders hoher thermischer Stabilität sind herstellbar durch Mischpolymerisation von Trioxan mit 0,1 - 15 Mol-% eines cyclischen Äthers, der wenigstens 2 benachbarte Kohlenstoffatome enthält, z.B. Äthylenoxyd und Dioxolan, wie in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung C 18 495 IVb/39c) der Anmelderin beschrieben.

Die Herstellung aller dieser Polymeren kann sehr wirksam unter Verwendung der in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung C 17 688 IVb/39c) beschriebenen Katalysatoren und unter Anwendung der darin oder in der deutschen Patentschrift (Patentanmeldung C 18 495 IVb/39c) beschriebenen Methoden erfolgen. Es können jedoch auch andere Katalysatoren oder abgewandelte Verfahren zur Herstellung dieser Polymeren angewendet werden. Beispielsweise lässt sich die Polymerisation unter ~~dem~~ Eigendruck durchführen. Nach einem vorteilhaften Verfahren, das in den vorstehend genannten Patentschriften nicht ausführlich beschrieben wurde, wird der Inhalt des Polymerisationsgefäßes bewegt, um die Zusammensetzung praktisch gleichmäßig zu halten, während kontinuierlich

BAD ORIGINAL

909805/1070

Frischmaterialien in das Gefäß eingeführt werden und kontinuierlich ein Teil des Gefäßinhalts, der die Form einer Polymeraufschlemmung hat, abgezogen wird. Ein solches Verfahren wird am besten bei Temperaturen von 30 - 100° durchgeführt, wobei die zugeführten und abgezogenen Mengen so eingestellt werden, daß die durchschnittliche Aufenthaltsdauer im Polymerisationsgefäß zwischen 240 und 5 Minuten liegt.

Die thermische Stabilität der Oxymethylenhomopolymeren und -mischpolymeren kann durch Einmischen gewisser organischer Verbindungen, die als Stabilisatoren wirken, verbessert werden. Es ist jedoch festzustellen, daß selbst mit Hilfe dieser Stabilisatoren sowie unter Anwendung von Polymerisationsverfahren, die die Bildung von hochmolekularen Polymeren fördern, und von Comonomeren, die Polymerisate von verbesserter thermischer Stabilität ergeben, die aus den Polymeren unter normalen Bedingungen - z.B. Temperaturen von 160-220° und Schußzeiten von 5 Sekunden bis 3 Minuten - gepressten ~~Gegenstände~~ ^{Gegenstände} eine ungleichmäßige Oberflächenbeschaffenheit aufweisen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, in dem Polymere der beschriebenen Art so behandelt werden, daß ihre Abbau-
geschwindigkeit durch Wärme verringert und auf diese Weise durch Verringerung oder Ausschaltung der Wahrscheinlichkeit, daß der goformte ~~Gegenstand~~ ^{Gegenstand} Oberflächenmängel aufweist, ihre Formeigenschaften verbessert werden. Der hier gebrauchte Ausdruck "Geschwindigkeit des Abbaues durch Wärme" bedeutet den prozentualen Gewichtsverlust des Polymeren pro Minute, wenn es in einem offenen Behälter, an dem umgewälzte Luft vorbeistreicht, auf 222° erhitzt wird. Wenn die gemäß der Erfindung behandelten Polymeren auf diese Weise erhitzt werden, verlieren sie zu Beginn dieser Maßnahme viel schneller an Gewicht als später. Die Geschwindigkeit des Gewichtsverlustes wird immer geringer, bis sie einen Wert erreicht, der ungefähr 40% oder weniger der mittleren Geschwindigkeit des Wärmeabbaues während dieses Teils des Erhitzens beträgt und nach-
stehend als "Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues" bezeichnet wird. Die mittlere Geschwindigkeit während der Anfangszeit des

Erhitzens wird nachstehend "Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues genannt. Die Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues wird erreicht, bevor der gesamte Gewichtsverlust 20 % beträgt. Anschließend bleibt die Abbaugeschwindigkeit bei Polymeren, die von sich aus eine gute Stabilität aufweisen, annähernd konstant.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin die thermostabilisierten Oxymethylenpolymerisate.

Gemäß der Erfindung wird ein hochmolekulares Oxymethylenpolymerisat in einer zum Formen unter Wärme und Druck besser geeigneten Form erhalten, indem das Polymerisat auf eine Temperatur erhitzt wird, die im Bereich von 50° unter bis 60° über seinem Schmelzpunkt liegt, wobei man die flüchtigen Stoffe vom Polymerisat entweichen läßt, und wobei solange erhitzt wird, bis die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues nicht wesentlich höher ist als die Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues des nicht erhitzten Polymerisats.

Es erwies sich als möglich, mit Hilfe der Erfindung Oxymethylenpolymere in einer Form zu erhalten, in der sie zu Gegenständen geformt werden können, die wenig oder keine der genannten Oberflächenmängel aufweisen.

Für die Zwecke der Erfindung kann der Schmelzpunkt eines Polymeren bestimmt werden, indem es auf einer Oberfläche, deren Temperatur um 2 - 3°/Minute erhöht wird, erhitzt wird. Als Schmelzpunkt gilt hierbei die Temperatur, bei der das Polymerisat transparent wird und zu fließen beginnt. Oxymethylenhomopolymere schmelzen gewöhnlich bei Temperaturen von 185 - 190°C während Mischpolymere, beispielsweise die vorstehend genannten, bei etwas niedrigeren Temperaturen schmelzen. So kann ein Mischpolymerisat, das etwa 2,5 Gew.-% Dioxolan enthält, bei 165 - 170° schmelzen.

Wenn das Verfahren gemäß der Erfindung so durchgeführt wird, daß das Polymerisat bei Normaldruck oder darüber erhitzt wird, ist es vorteilhaft, Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Polymeren anzuwenden. Hierdurch ergibt sich häufig die Möglichkeit der Erzielung eines gegebenen Grades von Wärme-stabilität bei geringerem Gesamtgewichtsverlust, als er bei höheren Temperaturen bei Normaldruck oder erhöhtem Druck möglich

ist, während eine Abnahme des Molekulargewichts oder Vergilben des Polymerisats nur in geringem Maße oder überhaupt nicht eintreten.

Vorzugsweise wird jedoch das Erhitzen unter vermindertem Druck vorgenommen, wobei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren angewendet werden. Hierdurch ist es möglich, niedrigere Wärmeabbaugeschwindigkeiten beim gleichen Gesamtgewichtsverlust schneller zu erreichen als bei Erhitzen unter Normaldruck. Am vorteilhaftesten wird das Erhitzen bei Drucken zwischen 1 und 300 mm Hg absolut vorgenommen. Das Polymere kann an der Luft oder auch gegebenenfalls unter Inertgas, z.B. Stickstoff, erhitzt werden.

Die Erfindung ist von besonderer Bedeutung für die Behandlung von Polyoxymethylenen, deren thermische Stabilität von sich aus ziemlich hoch ist, insbesondere von Polymeren, deren Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues zwischen 1% und 0,2% und deren Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues zwischen 0,1% und 0,0% liegt. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Wärmebehandlung solange fortgeführt, bis die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues nicht wesentlich über 0,1% liegt. Zur Erzielung bester Ergebnisse beim Formen ist die Wärmebehandlung solange fortzusetzen, bis das Polymere eine praktisch gleichmäßige Wärmeabbaugeschwindigkeit aufweist, die nicht höher und häufig niedriger ist als die Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues beim ursprünglichen Polymerisat. Die Erfindung findet demgemäß ihre Hauptanwendung in der Behandlung von Mischpolymeren von Trioxan und cyclischen Äthern mit wenigstens zwei benachbarten Kohlenstoffatomen, die chemische Stabilisatoren enthalten.

Als geeignetster chemischer Stabilisator erwies sich eine Kombination aus einem Antioxydant, das gewöhnlich eine phenolische Verbindung ist, und einem die Kettenspaltung verhindernden Bestandteil, der gewöhnlich eine Verbindung oder ein Polymer ist, das nur an die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gebundene dreiwertige Stickstoffatome enthält.

BAD ORIGINAL

Besonders wirksame phenolische Antioxydant^{ionsmittel} sind die Alkylen-bisphenole mit bis zu 2 Alkylresten und 1 - 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylen- und Alkylresten. Bevorzugt als Antioxydant^{ionsmittel} werden 2,2'-Methyl-bis-(4-methyl-6-tert.-butylphenol) und 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl-3-methylphenol).

Als Stabilisatorbestandteile, die die Kettenspaltung verhindern, werden folgende bevorzugt:

Polyhydrazide von Polycarbonsäuren, insbesondere Dihydrazide von geradkettigen aliphatischen Dicarbonsäuren mit 3 - 10 Kohlenstoffatomen, z.B. Sebacinsäure, Azelainsäure, Pimelinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure oder Korksäure, und von Phenylendibuty^{te}rsäure und Phenylendiessigsäuren, und das Trihydrazid von Trimellitsäure;

Urethane, und zwar sowohl einfache Alkylurethane, wie Äthyl- und Dodecylurethane, als auch Alkylen- und Oxyalkylendiurethane, z.B. die Bis-(phenylurethane) von Äthylen- und Diäthylenglycolen, ferner polymere Urethane, z.B. das Reaktionsprodukt eines Diisocyanats mit einem Glycol, einem Polyester oder einem Polyether, z.B. das Reaktionsprodukt von Toluoldiisocyanat mit einem linearen Polyester von Äthylenglycol und Adipinsäure;

aliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Verbindungen, die 1 bis 6, vorzugsweise 1 oder 2 primäre, sekundäre oder tertiäre Amidgruppen enthalten. Von diesem Verbindungstyp ist beispielsweise Malonamid besonders geeignet. Weitere geeignete Verbindungen sind Propionamid, Sebacamid, N-Phenylacrylamid, N,N'-Methallyl-bis-acrylamid, Bonzamid, N-Methylolacrylamid, N,N,N',N'-Tetracyclohexylmalonamid, N,N-Diäthylmethacrylamid, N,N'-Di-n-hexylmalonamid, Succinamid, N-Methylacetanilid und Mollitsäurehexamid;

Vinylpolymere mit Seitenketten, die Amidgruppen oder substituierte Amidgruppen enthalten, z.B. Polymere von Vinylpyrrolidon und Vinyl-2-methylpyrrolidon sowie Homo- und Copolymere von Acrylamid, substituierten Acrylamiden, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpiperidon, N-Vinylacetanilid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Allyl- und N-Methallylamiden und N-Vinyl-

BAD ORIGINAL

909805/1078

N-phenylacetamid. Die Molekulargewichte der Polymeren liegen vorzugsweise zwischen 20.000 und 500.000.

Phenolische Antioxydantien^{tionismittel}, insbesondere die oben genannten Bisphenole, ~~liegen~~^{liegen} vorzugsweise in Mengen bis zu 2%, z.B. 1-2%, bezogen auf das Gewicht des Polymeren, ~~anwendbar~~^{vor} wenn sie als einzige Stabilisatoren gebraucht werden. Wird - wie es bevorzugt wird - ein Bisphenol in Verbindung mit den die Kettenspaltung verhindernden Mitteln der vorstehend genannten Art verwendet, ist eine kleinere Menge des Bisphenols, z.B. 0,1 - 1% des Polymergewichts, häufig ausreichend. Die Kettenspaltungsinhibitoren können bisweilen in größeren Mengen verwendet werden, z.B. im Falle der Vinylpolymeren oder der Urethane in Mengen bis zu 10%, jedoch reicht gewöhnlich eine Menge von 2% oder weniger, z.B. 0,5 - 2% des Polymergewichts, aus.

Der chemische Stabilisator kann in das Polymerisat durch Auflösen des Polymeren und des chemischen Stabilisators in einem gemeinsamen Lösungsmittel und anschließende Verdampfung der Lösung zur Trockene eingearbeitet werden. Es ist jedoch auch möglich, eine Lösung des chemischen Stabilisators dem feinteiligen Polymerisat, beispielsweise in einer Aufschlemmung, zuzugeben und das Polymere dann zu filtern und durch Abdampfen des Lösungsmittels zu trocknen.

Eine geeignete Methode zum Einmischen eines festen chemischen Stabilisators ist das Einkneten des trockenen festen Stabilisators in das plastische Polymere, beispielsweise auf erhitzten Walzen oder in einer Strangpresse.

Das Erhitzen gemäß der Erfindung erfolgt am schnellsten in einem System, in dem eine große Polymeroberfläche dargeboten wird, oder in einem System, in dem ständig neue Oberflächen dargeboten werden. Ein Beispiel für den ersten Fall ist ein System, bei dem das Polymerisat in dünner Schicht auf einer großen Fläche, z.B. einem Förderband, ausgebreitet ist. Ein Beispiel für ein System, in dem ständig neue Oberflächen des Polymeren dargeboten werden, ist das Durcharbeiten oder

BAD ORIGINAL

909805/1078

Kneten des Polymeren auf den Walzen eines Walzenmischers, in einem Kneter, z.B. einem Banbury-Mischer, oder in einer Strangpresse.

Besonders geeignet zur Durchführung der Erfindung ist der Walzenmischer. Das Polymere und der chemische Stabilisator werden auf erhitzten Walzen gut gemischt, bis die Vermischung gleichmäßig ist. Es wird dann auf den erhitzten Walzen weiter gemischt, wobei die Masse bei der gewünschten Temperatur gehalten wird und ständig neue Oberflächen des Polymeren zum Abdampfen der flüchtigen Bestandteile freigelegt werden, bis der gewünschte Grad der Anfangs-Wärmebeständigkeit erreicht ist.

Die zur Erzielung der gewünschten thermischen Stabilität erforderliche Erhitzungsdauer kann aus den bisherigen Erfahrungen mit ähnlichen Polymeren, ähnlichen Stabilisationsmitteln und ähnlichen Mengenverhältnissen geschätzt werden. Gewöhnlich wird so lange erhitzt, bis ein Gewichtsverlust des Polymeren von etwa 0,5 bis etwa 20 Gew.-% eingetreten ist. Die Zeit, die zur Stabilisierung bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes erforderlich ist, liegt gewöhnlich zwischen etwa 1 Minute und 60 Minuten, wenn das Polymere während des Erhitzens durchgearbeitet wird und ständig neue Oberflächen freiwerden, jedoch kann auch länger erhitzt werden, besonders wenn ohne Durchkneten erhitzt wird, z.B. bis zu 6 Stunden. Bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Polymeren sind Erhitzungszeiten von 2 bis 10 Stunden gewöhnlich am besten.

Wenn das Polymere auf eine Temperatur oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt worden ist, hat es sich nach Abschluß des Erhitzens zu einer Masse zusammengeballt, die zum Verpressen zerkleinert werden muß. Wenn die Behandlung des Polymeren auf zylindrischen Walzen vorgenommen wurde, hat es nach Abschluß der Behandlung die Form einer Platte, die zu Granulat zerschnitten werden kann. Bei Behandlung des Polymeren in anderen Vorrichtungen, z.B. in Knatern, wird es in Form großer, unregelmäßiger Klumpen erhalten und am zweckmäßigsten ausgewalzt, bevor es zerkleinert wird.

BAD ORIGINAL

Das zerkleinerte Polymerisat in Form von ^{Formkörnern} ~~schlacke~~, die durch ein 6,4 mm-Sieb gehen, hat die geeignete Form zum Formen durch Spritzguß, Strangpressen, Pressen und nach anderen Verfahren. In einigen Fällen, wenn beispielsweise Platten hergestellt werden sollen, kann das Polymere unmittelbar nach der Wärmebehandlung ohne Abkühlung ausgeformt werden. Hierbei kann die Zerkleinerung weggelassen werden. Wenn beispielsweise die Wärmebehandlung auf erhitzten zylindrischen Walzen so lange vorgenommen worden ist, daß die gewünschte Anfangsabbau-geschwindigkeit erreicht ist, kann das Polymere anschließend zu einer Platte der gewünschten Dicke kalandriert werden.

Beispiel 1

Ein Oxymethylenpolymerisat, das 2,5 Gew.-% mischpolymerisiertes Dioxolan enthielt und im Rohzustand eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 5,8% aufwies, wurde wie folgt hergestellt: 1960,0 g Trioxan, 24,5 g Dioxolan, 852,0 g Cyclohexan und 0,60 cm³ BF₃-Dibutylätherat wurden 24 Minuten bei 47 - 60° gemischt. Nach Zugabe von weiteren 24,5 g Dioxolan wurde weitere 35 Minuten auf 59 - 64° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde dann ^{auf 50°} gekühlt und in 3 l Aceton gegeben, das 5 cm³ Tributylamin enthielt. Das Polymerisat wurde abfiltriert, mit frischem Aceton gewaschen und bei 60 - 65° getrocknet.

Das Oxymethylenpolymerisat wurde mit 2 Gew.-% 4,4'-Butylidenbis-(6-tert.-butyl,3-methylphenol) und 5 Gew.-% eines aus 38 Gew.-% Caprolactam, 35 Gew.-% Hexamethylenadipamid und 27 Gew.-% Hexamethylsebacamid hergestellten Polyamids gemischt. Die Bestandteile wurden bei einer Temperatur von 200 - 202° in einer erhitzten Kammer, in der sich zwei parallele, gegensinnig drehende Schnecken befanden, geknetet. Die Schnecken waren von praktisch zylindrischer Form und mit je einer flachen, schraubenförmigen Ausnehmung von langer Steigung versehen. Die Kammer wurde durch Umlauf von Heißöl durch einen um die Wände gelegten Mantel beheizt. Nach 10 Minuten waren die Bestandteile gleichmäßig dispergiert. Prüfung der Mischung ergab eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 0,14% für die ersten 2,5% des abgebauten Polymerisats und

BAD ORIGINAL

909805/1078

danach eine Abbaugeschwindigkeit von 0,01%.

Die Mischung wurde in der Heizkammer weitere 60 Minuten durchgearbeitet. Hiernach betrug die Wärmeabbaugeschwindigkeit 0,04 Gew.-% pro Minute unmittelbar vom Beginn des Abbaues.

Beispiel 2

Ein Oxymethylenpolymerisat, das 2,5 Gew.-% mischpolymerisiertes Dioxolan enthielt und im rohen Zustand eine Wärmeabbaugeschwindigkeit von 4,6 Gew.-% pro Minute aufwies, wurde auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise hergestellt, jedoch wurde in diesem Fall das gesamte Dioxolan gleich zu Beginn zugegeben. Das Polymerisat wurde mit 2 Gew.-% 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl,3-methylphenol) und 5 Gew.-% eines Polyurethans mit einem Schmelzbereich von 150 - 160° gemischt. Die Mischung wurde bei 180 - 182° auf einem Zweiwalzenmischer mit erhitzten Walzen aus korrosionsbeständigem Stahl von 15 cm Durchmesser und 30 cm Länge geknetet.

Nach 5 Minuten war ^{eine} gleichmäßige Durchmischung erzielt. Die Mischung hatte jetzt eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 0,30% für die ersten 5% des abgebauten Polymerisats und anschließend eine Abbaugeschwindigkeit von 0,15%.

Die Mischung wurde auf den Walzen bis zu einer Gesamtzeit von 24 Minuten weitergeknetet. Hiernach betrug die Wärmeabbaugeschwindigkeit gleich von Beginn ab 0,10%. Die Mischung, die die Form einer Platte hatte, wurde zu 5 cm breiten Streifen geschnitten, während sie noch heiß war, und dann derart weiter zerhackt, daß die Teilchen durch ein 6,4 mm-Sieb gingen.

Beispiel 3

Das in Beispiel 2 verwendete Oxymethylenpolymere wurde mit 5 Gew.-% eines methoxymethylierten Nylons (Polyhexamethylenadipamid, mit Methanol und Formaldehyd behandelt, um es alkohollöslich zu machen) und 2 Gew.-% 4,4'-Butyliden-bis-(6-tert.-butyl,3-methylphenol) bei 200 - 202° in der in Beispiel 1 beschriebenen Vorrichtung gemischt. Nach 20 Minuten war gleich-

BAD ORIGINAL

000005/1078

mäßige Durchmischung erreicht. Die Mischung hatte eine Anfangsabbau-geschwindigkeit von 0,13% für die ersten 2% des abgebauten Polymerisats und danach eine Abbaugeschwindigkeit von 0%

Nach weiterem Kneten für 45 Minuten betrug die Abbaugeschwindigkeit gleich vom Beginn ab 0,02%.

Beispiel 4

Ein Oxymethylenpolymerisat, das 2,5% Dioxolan enthielt und im Rohzustand eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 2,3% aufwies, wurde mit 1% N-Hydroxymethylpolyacrylamid und 1% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol) stabilisiert. Die Zugabe der Stabilisatoren zum festen Polymerisat erfolgte aus einer gemeinsamen Lösung (je 0,15 Gew.-%) in einem aus gleichen Vol.-Teilen Wasser und Methanol bestehenden Lösungsmittel. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurde bei 190° und einem Druck von 105 kg/cm² eine Platte aus dem Polymeren gepresst. Die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues der Platte betrug 0,34% für die ersten 6% des Polymeren. Danach betrug die Abbaugeschwindigkeit 0,07%.

Wenn die gleichen Stabilisatoren im gleichen Mengenverhältnis bei 200° 45 Minuten in der Vorrichtung von Beispiel 1 in das gleiche Polymere eingearbeitet wurden, betrug die Geschwindigkeit des Abbaues durch Wärme gleich von Beginn ab 0,06%.

Beispiel 5

Ein Oxymethylenpolymerisat, das 2,5% Dioxolan enthielt und eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues im Rohzustand von 1,3% aufwies, wurde mit 1 Gew.-% Sebacinsäuredihydrazid und 1 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol), die als gemeinsame Lösung in heißem Methanol (je 0,15 Gew.-%) zugegeben wurden, stabilisiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde eine Platte auf die beschriebene Weise gepresst. Die Platte hatte eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 0,18% für die ersten 8% und danach eine Abbaugeschwindigkeit von 0,06%.

BAD ORIGINAL

Die gleichen Stabilisatoren wurden in den gleichen Mengen bei einer Temperatur von 174° auf einem Kautschuk-Walzenmischer in das Polymere eingemischt. Nach einer Knetzeit von 15 Minuten hatte das Polymere eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 0,42% für die ersten 4% und anschließend eine Abbaugeschwindigkeit von 0,07%. Nach einer Knetzeit von 30 Minuten auf den Walzen betrug die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues 0,10% für die ersten 2,5%. Danach lag die Abbaugeschwindigkeit bei 0,01%. Nach 45 Minuten auf den Walzen hatte das Polymere eine Wärmeabbaugeschwindigkeit von 0,05% gleich von Anfang an. Das Gemisch wurde wie in Beispiel 2 granuliert.

Beispiel 6

Ein Oxymethylenpolymerisat, das 2,5% Dioxolan enthielt und im Rohzustand eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 1,8% aufwies, wurde mit 1 Gew.-% Malonamid und 1% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol) stabilisiert. Die Stabilisatoren wurden durch Kneten auf dem Kautschuk-Walzenmischer bei einer Temperatur von $176 - 178^{\circ}$ eingearbeitet.

Nach einer Mischzeit von 15 Minuten auf dem Walzenmischer hatte das Polymere eine Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues von 0,13% für die ersten 2,5% und danach eine Abbaugeschwindigkeit von 0,07%. Nach einer Behandlungszeit von 30 Minuten betrug die Geschwindigkeit des Abbaues durch Wärme gleich von Beginn an 0,09%. Nach einer Knetzeit von 45 Minuten lag die Wärmeabbaugeschwindigkeit gleich von Beginn an bei 0,07%. Das Gemisch wurde wie in Beispiel 2 granuliert.

Beispiel 7

a) Ein Oxymethylenpolymerisat, das aus Trioxan und 5 Gew.-% Dioxolan hergestellt war und eine Grenzviskosität von 1,8 und einen Schmelzpunkt von $163 - 168^{\circ}$ aufwies, wurde in einem Patterson-Kelley-Mischer mit 2 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert. butylphenol) gemischt. Der Mischer besteht aus zwei zylindrischen Kammern, die V-förmig zusammenstoßen. Der Mischer rotiert schnell um eine Achse, die beide Schenkel des V halbiert.

909805/1078

BAD ORIGINAL

Das Gemisch wurde durch einen NRM-Extruder gepresst; die Schneckendrehzahl betrug 61 UpM, die Spritzkopftemperatur 199° . Der Zylinder der Strangpresse hatte einen Durchmesser von ~~2,5 cm~~ ^{2,5 cm} und eine Länge von ~~20 cm~~ ^{50 cm}. Die Schnecke enthielt 20 Gewindgänge, deren Tiefe je nach der Lage im Zylinder unterschiedlich war. Die Düse hatte eine Rundöffnung von 4,76 mm Durchmesser und war durch eine Stauscheibe von der Schnecke getrennt. Der Strang (4,76 mm Durchmesser) wurde zu Körnern von etwa 6 mm Länge zerhackt.

b) Der unter a) beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch diente in diesem Fall als Stabilisator eine Kombination von je 1 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol), 4,4'-Butyriden-bis-(6-tert.butyl,3-methylphenol) und Sebacinsäuredihydrazid.

c) Der unter a) beschriebene Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde in diesem Fall als Stabilisator eine Kombination von je 1 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol) und Polyvinylpyrrolidon verwendet.

d) Es wurde wie unter a) gearbeitet, jedoch diente als Stabilisator eine Kombination von je 1 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol) und Polyvinylpyrrolidon, die in 8 Gew.-Teilen Aceton gelöst waren. Ferner wurde das Polymere mit der Lösung gemischt und dann getrocknet.

e) Es wurde wie in b) gearbeitet, jedoch wurden die Stabilisatoren nicht durch Strangpressen, sondern durch Kneten auf dem Walzenmischer in das Polymere eingearbeitet. Die Mischwalzen hatten einen Durchmesser von 15 cm und eine Länge von 30 cm und wurden insgesamt 10 Minuten bei $174 - 178^{\circ}$ gehalten. Die Walzen drehten sich mit 34 UpM. Nach dem Kneten wurde das Polymere auf eine Teilchengröße von 2,38 - 4,76 mm zerkleinert.

Das in den Versuchen a), b), c), d) und e) hergestellte Granulat wurde in einem Glasrohr, das von einem von Cyclohexan durchflossenen Mantel umgeben war, getrennt auf eine Temperatur von $155 - 160^{\circ}$ erhitzt. Das Rohr wurde ständig

BAD ORIGINAL

mit einer kleinen Stickstoffmenge gespült und die Temperatur 4 Stunden eingehalten. Die Polymerkörner, die nach Abschluß der Wärmebehandlung nicht verschmolzen, sondern gesondert geblieben waren, wurden in einer Vorrichtung, die so ausgebildet war, daß ohne Abnahme vom Ofen periodisch gewogen werden konnte, auf Wärmeabbaugeschwindigkeit untersucht. Die Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt:

Polymer	Verlust durch Erhitzen Gew.-%	Abbaugeschwindigkeit		Grenzviskosität	
		Vor Erhitzen	Nach Erhitzen	Vor Erhitzen	Nach Erhitzen
a)	4,9	0,7 (die ersten 13%) 0,31 (13-24%)	0,16 (die ersten 13%)	1,8	1,7
b)	4,1	0,5 (die ersten 8%) 0,15 (8-17%)	0,10 (die ersten 9%)	2,0	1,8
c)	3,3	0,3 (die ersten 5%) 0,06 (5-9%)	0,09 (die ersten 3%)	1,9	1,5
d)	3,0	0,4 (die ersten 4%) 0,10 (4-11%)	0,12 (die ersten 1%)	1,7	1,6
e)	2,1	0,5 (die ersten 3%) 0,15 (3-13%)	0,09 (die ersten 8%)	1,8	1,8

Die Grenzviskosität wurde mit einer Lösung von 0,1 Gew.-% des Polymeren in p-Chlorphenol, das 2 Gew.-% α -Pinen enthielt, bestimmt.

Beispiel 8

Ein aus Trioxan und 4,6 Gew.-% Dioxolan hergestelltes Oxy-methylonpolymerisat wurde mit je 1 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol) und Polyvinylpyrrolidon in einem Patterson-Kolley-Mischer gemischt und dann bei einer Schnecken-drehzahl von 30 UPM und einer Düsentemperatur von 199° durch den NRM-Extruder stranggepresst. Der Strang wurde auf die beschriebene Weise granuliert. Das Polymerisat wurde 4 Stunden in einem Glasrohr, durch dessen Außenmantel Cyclo-

umließ
hexan ~~zirkuliert~~, bei 155 - 160° gehalten. Die Abbaugeschwindigkeiten und die Grenzviskositäten, bestimmt auf die beschriebene Weise, waren folgende:

Verlust durch Erhitzen, Gew.-%	Abbaugeschwindigkeit		Grenzviskosität	
	Vor Erhitzen	Nach Erhitzen	Vor Erhitzen	Nach Erhitzen
2	0,3 (für die ersten 4%) 0,03 (4 - 7%)	0,04 (für die ersten 4%)	1,7	1,8

Beispiel 9

Das in Beispiel 7 beschriebene Oxymethylenpolymere wurde im Patterson-Kelley-Mischer mit 1 Gew.-% 2,2'-Methylen-bis-(4-methyl,6-tert.butylphenol) und 1 Gew.-% Polyvinylpyrrolidon (Molgewicht etwa 30.000) gemischt. Die Mischung wurde durch den NRE-Extruder bei einer Schneckendrehzahl von 61 UpM und einer Spritzkopftemperatur von 199° stranggepresst. Der Strang (4,76 mm Durchmesser) wurde zu Granulat von etwa 6 mm Kornlänge zerhackt.

Das Granulat wurde in einem Pyrexrohr erhitzt, das mit Vakuumanschluß versehen und in ein erhitztes Ölbad getaucht war. 45 Minuten wurde eine Temperatur von 220° und ein Druck von 100 mm Hg absolut eingehalten.

Die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues des Polymeren vor dem Erhitzen betrug 0,42% für die ersten 3%. Danach lag die Abbaugeschwindigkeit bei 0,08%. Nach der Wärmebehandlung betrug die Abbaugeschwindigkeit 0,04% von Anfang an. Der gesamte Gewichtsverlust des Polymeren betrug 8% und seine Farbe war weiß.

Zum Vergleich wurde ein anderer Teil des vorstehend genannten Granulats bei Normaldruck auf einem Zweiwalzenmischer erhitzt. Die Walzen, deren Durchmesser 15 cm und deren Länge 30 cm betrug, wurden auf 176° erhitzt. (Die Polymertemperatur lag höher, bedingt durch die Wärme, die durch innere Reibung als Folge des Walkens erzeugt wurde.) Einschließlich der 5 Minuten Zumischzeit wurde das Polymere insgesamt 10 Minuten auf dem

BAD ORIGINAL

Walzenmischer geknetet. Nach dieser Zeit hatte das Polymere ebenfalls 8% Gewicht verloren. Seine Farbe war ein nicht ganz sauberes Weiß. Die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues betrug 0,21% für die ersten 2%, anschließend betrug die Abbaugeschwindigkeit 0,04%. Zur Erzielung einer Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues in der Größenordnung von 0,04% hätte mit weiterem Gewichtsverlust des Polymeren noch länger erhitzt werden müssen.

Patentansprüche

1. Gegen Wärmeabbau stabilisierte, bei Normalbedingungen feste Oxymethylencopolymere mit einem Gehalt an Comonomeren mit benachbarten C-Atomen in der Kette, deren beim Erhitzen im offenen Behälter bei 222°C unter vorbeistreichender umgewälzter Luft bestimmte Anfangsgeschwindigkeiten des Wärmeabbaues nicht wesentlich höher als ihre Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues ist.
2. Feste Oxymethylencopolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie stabilisierte Mischpolymere des Trioxans mit Vinyläthern, Alkylencarbonaten oder Lactonen, insbesondere aber mit 0,1 bis 15 Mol-% an cyclischen Äthern mit wenigstens zwei benachbarten C-Atomen sind.
3. Verfahren zum Stabilisieren gegen Wärmeabbau von festen Oxymethylencopolymeren mit einem Gehalt an Comonomeren mit benachbarten C-Atomen in der Kette, zweckmäßigerweise in Gegenwart von Stabilisatoren, dadurch gekennzeichnet, daß das Material so lange auf Temperaturen zwischen 50°C unterhalb und 60°C oberhalb seines Schmelzpunktes erhitzt wird, bis die Anfangsgeschwindigkeit des Wärmeabbaues des Ausgangsmaterials nicht wesentlich höher als die Grundgeschwindigkeit des Wärmeabbaues ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man feste Mischpolymerisate des Trioxans mit Vinyläthern, Alkylencarbonaten oder Lactonen, insbesondere aber mit 0,1 - 15 Mol-% eines cyclischen Äthers mit wenigstens zwei benachbarten Kohlenstoffatomen behandelt.
5. Verfahren nach Ansprüchen 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Behandlung des Polymeren unter mechanischer Bewegung zweckmäßigerweise oberhalb des Schmelzpunktes des Polymeren und hier vorzugsweise während eines Zeitraumes von etwa 1 - 60 Min. durchführt.

Neue Unterlagen (Art. 7 §1 Abs. 2 Nr. 1 Satz 3 des Änderungsgez. v. 4. 9. 1967)

909805/1078

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.